

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

J1000 U.S. PTO
10/072869
02/12/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 2月13日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-034812

[ST.10/C]:

[JP2001-034812]

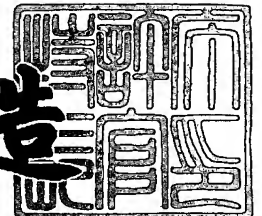
出 願 人
Applicant(s):

東亜合成株式会社

2002年 1月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3000629

【書類名】 特許願

【整理番号】 W30213G1

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社
社名古屋総合研究所内

【氏名】 佐々木 裕

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社
社名古屋総合研究所内

【氏名】 米田 耕太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 福澤 文士郎

【電話番号】 (03)3597-7224

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カチオン重合型液状組成物

【特許請求の範囲】

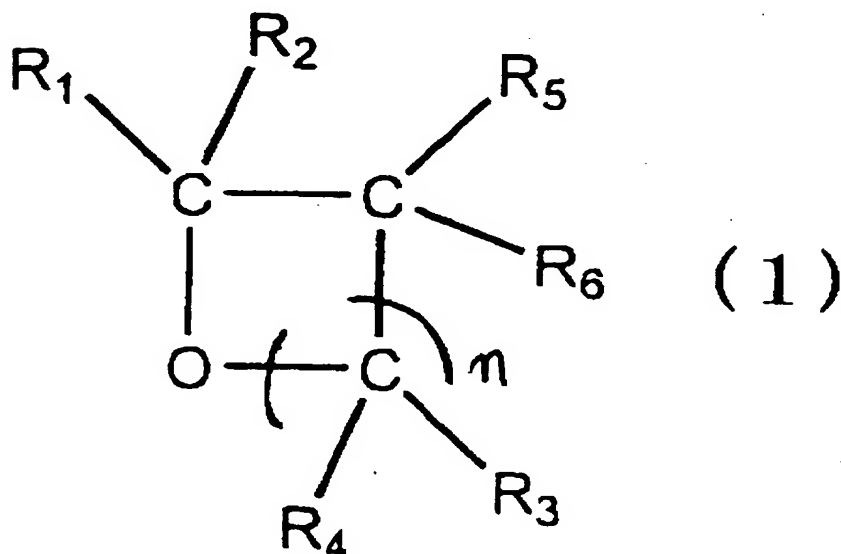
【請求項 1】 下記式 (1) で表される環状エーテル (A-1)、環状エーテル基を分子中に 2 個以上有する多官能モノマー (A-2) および潜在性を有するカチオン重合開始剤 (A-3) からなるカチオン重合性配合物 (A)、ならびに前記配合物 (A) と室温において相溶する軟化点が 40℃ 以上の固体樹脂 (B) からなり、25℃ における粘度が 20Pa・s 以下の液状樹脂であり、カチオン重合後の重合物の 25℃ における複素弾性率 (G^*) が以下の条件を満たすカチオン重合型液状組成物。

$G^* > 100,000$ (測定周波数: 0.1Hz)

$G^* < 4,000,000$ (測定周波数: 1Hz)

$G^* > 2,000,000$ (測定周波数: 100Hz)

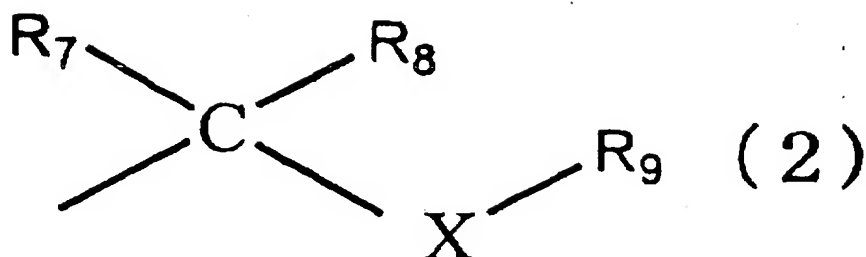
【化 1】



(式中、 $n = 0, 1$ または 2 を示し、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)

【請求項 2】 前記式 (1) における $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 つが下記式 (2) で表される置換基である請求項 1 記載のカチオン重合型液状組成物。

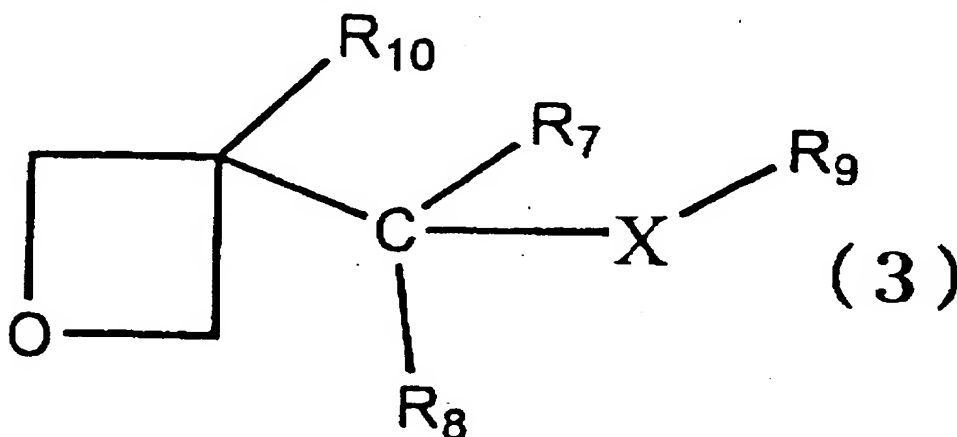
【化 2】



(R_7 および R_8 は水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示し、 R_9 は炭素数 6 個以上の直鎖状あるいは分枝状アルキル基を示し、 X は酸素原子あるいは $-CH_2$ を示す。)

【請求項 3】環状エーテル (A-1) が下記式 (3) で表される化合物である請求項 1 または請求項 2 に記載のカチオン重合型液状組成物。

【化 3】



(R_7 、 R_8 、 R_9 および X は前記式 (2) と同じ、 R_{10} は水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す。)

【請求項 4】固体樹脂 (B) が水添石油樹脂および／または水添ロジン系誘導体である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のカチオン重合型液状組成物。

【請求項 5】カチオン重合後の重合物のガラス転移温度が 0°C 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のカチオン重合型液状組成物。

【請求項 6】カチオン重合後の重合物の 25°C における損失正接 ($\tan \delta$) が 0.8 (測定周波数: 100Hz) 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のカチオ

ン重合型液状組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶媒を含有することなく容易に基材への塗布が可能であり、塗布後に光あるいは熱により良好な粘着特性を示す粘着剤として使用可能なカチオン重合性液状組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

粘着剤としては、ゴム系あるいはアクリル系の材料を有機溶剤に溶解させた溶剤型または水中に分散させたエマルジョン型のものが使用されている。溶剤型の粘着剤は現時点でもっとも普及しているが、近年、有機溶剤の飛散が問題となっている。また、エマルジョン型の場合は、耐水性、長い乾燥時間等が欠点として挙げられる。ホットメルト型の様に、上記問題点を解決する方法も提案されているが、依然その塗工特性および粘着特性、とりわけ耐熱性は低いものである。

最近、重合性モノマーを主体とした無溶剤液状硬化型粘着剤が提案されており、例えば、ラジカル重合性を有するアクリレート類を用いた光ラジカル硬化型無溶剤液状組成物に関する提案が多数あるが、空気中の重合においては酸素の重合禁止効果によりラジカル重合を完結させる事は困難であるため、残存モノマーに起因した悪臭、皮膚刺激性等が問題になっている。その改良案として窒素雰囲気下での光照射も提案されているが、設備上の投資の大きさが問題となる。

また、空気中で良好な光重合特性を示すものとして光カチオン重合型組成物も多数提案されている。例えば、特開平5-78639号公報においては水酸基を有するアクリル系のビニルモノマーを共重合させた重合体、二官能以上のエポキシ化合物およびカチオン重合開始剤からなる感圧接着剤が、特開平8-60127号公報ではシクロヘキセンモノエポキシド基含有熱可塑性アクリル重合体、ポリオールおよびカチオン重合型光開始剤からなる紫外線硬化型ホットメルト型粘着剤組成物が、特開平11-166168号公報には特定の成分を含有するモノマー成分を重合して得られるアクリル系オリゴマーおよび光カチオン触媒からな

るアクリル系粘着剤組成物がそれぞれ開示されている。しかしながら、これらの組成物はいずれも重合性が低いため室温での硬化には多量の光照射が必要であり、実際の使用においてはこの低い重合性が問題となる場合もある。これらの組成物はアクリル基に起因したエステル基が存在しており、このため環状エーテルの開環重合が遅延され重合性が低下しているものと推定される。また、アクリル系オリゴマーの分子量が高い場合には、組成物は高粘度となり塗布が困難となる場合がある。

【0003】

一方、エステル基による重合遅延を回避できるものとして、主鎖中に不飽和結合を有するブロックポリマーの酸化によりエポキシ基を導入した材料を用いた光カチオン重合型組成物 (Eric-Jack Gerard and Jurgen Schneider, RadTech Europe 97, 175, 1997) や、特開 2 0 0 0 - 2 6 8 3 0 号公報には、特定のエポキシ化合物、エポキシ基との反応性官能基を有する化合物、ゴム弾性を有する化合物およびカチオン硬化触媒を配合してなる UV 硬化性の粘着剤組成物が開示されている。しかしながら、いずれの組成物も粘度が非常に高いものであり、前者においては塗布時の加温が、後者においては溶剤の使用が提案されている。

また、特開平 1 1 - 8 0 6 8 1 号公報では、光カチオン反応性オリゴマー型の粘着剤組成物を用いた発泡体粘着テープが開示されているが、開示されている組成は 2 種類のみで、1 つの組成物は前記の Gerard 等の開示情報と同一のもので高粘度であるため塗布が困難な事が、もう一方の組成物は前記特開平 1 1 - 1 6 6 1 6 8 号公報と同一のもので、その硬化速度が遅い事が容易に推定できる。

さらに、特開平 1 1 - 1 5 8 4 3 7 号公報には、カチオン重合性化合物および光カチオン重合開始剤を含有する粘着性材料をインクジェットプリンタのヘッドから噴出して塗布した後に光照射により重合させる事を特徴とした接着方法が開示されているが、該公報の実施例にて開示されている組成物は低粘度では有るが重合性が低く、記載の照射量ではほとんど重合が進行しないため実用性は見出せないものである。

以上のように、これまでの報告された無溶剤液状硬化型粘着剤においては、簡便な塗工性を有し空気中の迅速な重合が可能であり、かつ、光照射により形成さ

れた粘着剤塗膜の粘着特性が良好なものに関する報告は未だ皆無であった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗工が容易な液状樹脂であり空気中で高い重合性を有し、およびカチオン重合した後は接着性、保持力、タック等の粘着特性に優れた粘着性塗膜を与える新規なカチオン重合型液状組成物を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、簡便な塗工性、空気中での高い重合性および重合後の良好な粘着特性等の課題について鋭意検討を重ねた結果、開環重合性を有する環状エーテルをカチオン重合性基として分子中に有するモノマーおよび潜在性を有するカチオン重合開始剤からなる配合物と固体樹脂とからなる低粘度な液状樹脂において、その重合前の粘度および重合物の粘弾性特性を特定の範囲に特定することで上記課題をすべて満足できる事を見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は下記式（１）で表される環状エーテル（Ａ－１）、環状エーテル基を分子中に２個以上有する多官能モノマー（Ａ－２）および潜在性を有するカチオン重合開始剤（Ａ－３）からなるカチオン重合性配合物（Ａ）、ならびに前記配合物（Ａ）と室温において相溶する軟化点が４０℃以上の固体樹脂（Ｂ）からなり、２５℃における粘度が２０Pa・s以下の液状樹脂であり、カチオン重合後の重合物の２５℃における複素弾性率（ G^* ）が以下の条件を満たすカチオン重合型液状組成物である。

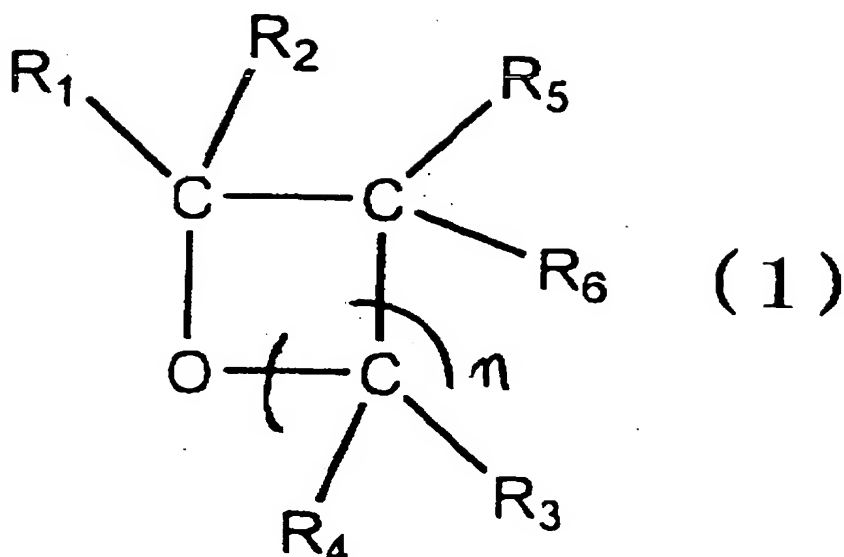
$G^* > 100,000$ （測定周波数：０.１Hz）

$G^* < 4,000,000$ （測定周波数：１Hz）

$G^* > 2,000,000$ （測定周波数：１００Hz）

【 0 0 0 6 】

【化 4】



【0007】

(式中、 $n = 0, 1$ または 2 を示し、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

なお、本発明におけるガラス転移温度とは J I S の K 7 1 2 1 に規定されている D S C 測定にて測定した値であり、複素弾性率はずりせん断応力による粘弾性測定法により測定した値である。

【0009】

カチオン重合性配合物 (A)

カチオン重合性配合物 (A) は、前記式 (1) で表される開環重合性を有する環状エーテル (A-1)、環状エーテル基を分子中に 2 個以上有する多官能モノマー (A-2) および潜在性を有するカチオン重合開始剤 (A-3) から構成されている。

カチオン重合性液状樹脂 (A) のそれぞれの構成成分について以下に更に詳しく説明する。

【0010】

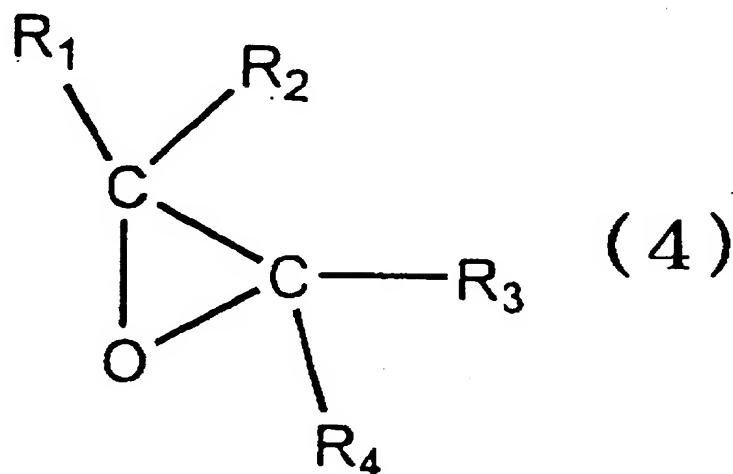
環状エーテル (A-1 成分)

環状エーテルは組成物の粘度および硬化後のガラス転移温度を調整するために用いる成分である。

A-1 成分として用いる環状エーテルの粘度は 25℃において 20mPa・s 以下のものが好ましいが、配合後の組成物の 25℃の粘度が 20Pa・s 以下になるものであれば、特に環状エーテルの粘度が限定されるものではない。具体的には下記式 (4) ~ (6) で表される三員環のエポキシ基、四員環のオキセタニル基、五員環のテトラヒドロフルフリル基等を有する化合物などが挙げられる。

【0011】

【化5】

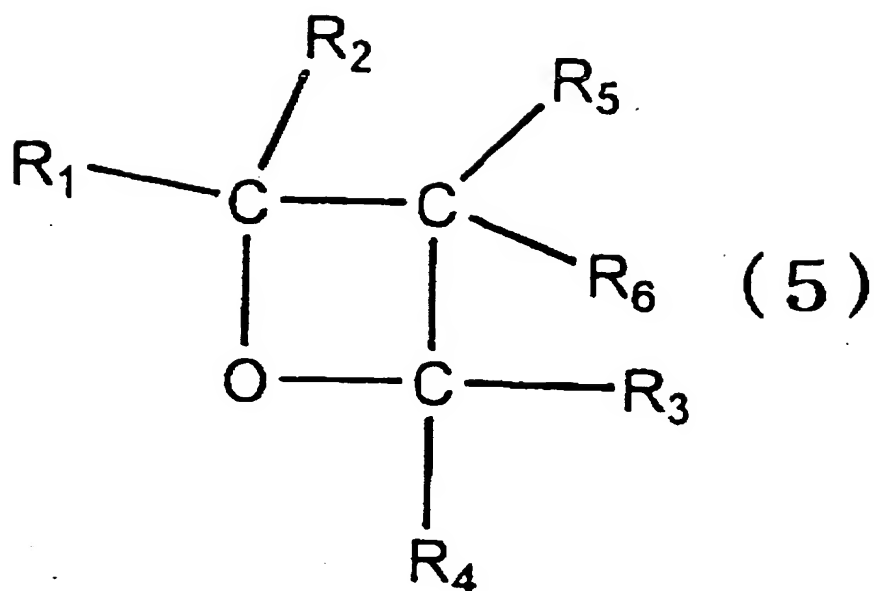


【0012】

(式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)

【0013】

【化6】

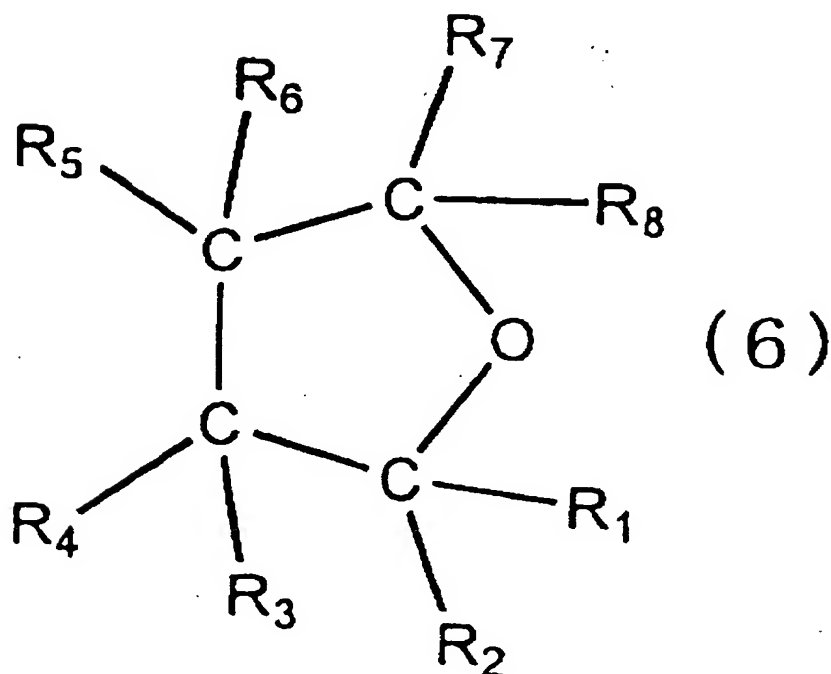


【0014】

(式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)

【0015】

【化7】



【0016】

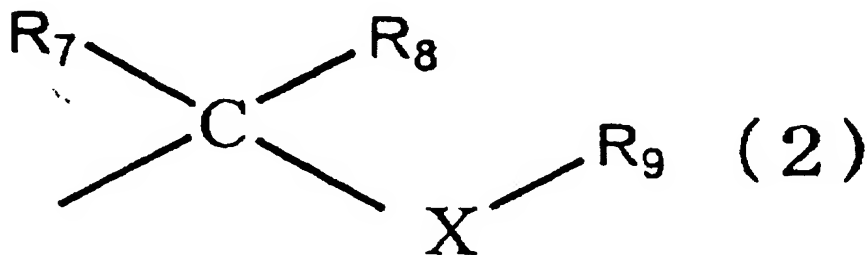
(式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)

【0017】

これらの中でも、得られる組成物の粘度が低くなるという理由から、前記式(1)における $R_1 \sim R_6$ のいずれかが下記式(2)で表される置換基である化合物が好ましく、さらに好ましくは下記式(3)で表される環状エーテルである。

【0018】

【化8】

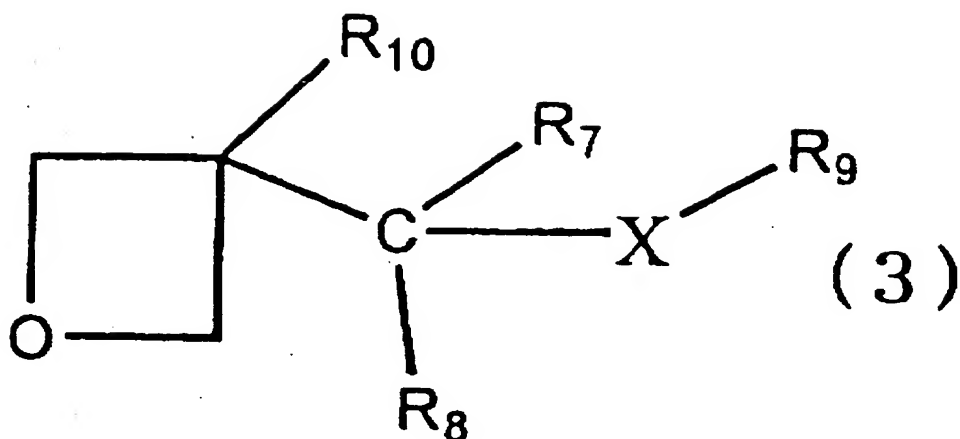


【0019】

(R_7 、 R_8 は水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示し、 R_9 は炭素数6個以上の直鎖状あるいは分枝状アルキル基を示し、 X は酸素原子あるいは $-CH_2$ を示す。)

【0020】

【化9】



【0021】

(R_7 、 R_8 、 R_9 および X は前記式(2)と同じ、 R_{10} は水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す。)

【0022】

A-1成分は比較的低分子量であるため、重合後の粘着剤中にこの成分が多量に残存した場合、悪臭等の問題が生じる場合があるため、カチオン重合性の高いオキセタン環を有するモノマーではそのような問題が大きく低減でき、特に前記式(3)で表されるオキセタン化合物が好ましい。

【0023】

多官能モノマー (A-2成分)

A-2成分は、組成物の粘度および複素弾性率を調整するために用いられる成分である。

A-2成分として用いられる多官能モノマーの粘度は配合後の組成物の粘度が20Pa·s以下になるものであれば、特に多官能モノマーの粘度が限定されるものではない。

A-2成分としては、前記式(1)で表されるような環状エーテル基を分子中に2個以上有する多官能モノマーであれば特に限定を受けるものではなく、例えば、一般的にエポキシ樹脂として知られる、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂および脂環式エポ

キシ樹脂や、市販品としてイソプレン等のジエン化合物とビニル化合物のアニオン重合により製造される主鎖中に不飽和結合を有するブロックポリマーの酸化によりエポキシ基を導入したクレイトンポリマー社製 E K P - 2 0 7 (商品名) 等が挙げられ、また、四員環の環状エーテルであるオキセタニル基を有するオキセタン化合物などを挙げるができるが、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 4 】

カチオン重合開始剤 (A - 3 成分)

潜在性を有するカチオン重合開始剤とは、光あるいは熱により活性化され酸成分を生成し、組成物中の開環重合性基のカチオン開環重合を誘発するように作用するものである。

光潜在性を有するカチオン重合開始剤としては、光を照射されて活性化され開環重合性基の開環を誘発し得る限り任意の光カチオン重合開始剤が用いることができ、光カチオン重合開始剤としては、オニウム塩類および有機金属錯体類などを例示することができる。

オニウム塩類としては、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩およびヨードニウム塩が挙げられる。また、有機金属錯体類としては、例えば、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体およびアリアルシラノール-アルミニウム錯体などが挙げられる。市販品である、例えば、オプトマー S P - 1 5 0 (商品名、旭電化工業 (株) 製)、オプトマー S P - 1 7 0 (商品名、旭電化工業 (株) 製)、U V E - 1 0 1 4 (商品名、ゼネラルエレクトロニクス社製) および C D - 1 0 1 2 (商品名、サートマー社製) などを利用することもできる。

【 0 0 2 5 】

熱潜在性を有するカチオン重合開始剤としては、加熱により活性化され開環重合性基の開環を誘発する限り任意の熱カチオン重合開始剤が用いられ、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩およびスルホニウム塩等の各種オニウム塩類、有機金属錯体類などが例示される。上記オニウム塩類としては、例えば、アデカオプトン C P - 6 6 およびアデカオプトン C P - 7 7 (いずれも商品名、旭電化工業 (株) 社製)、サンエイド S I - 6 0 L、サンエイド S I - 8 0 L およびサン

エイド S I - 100 L {いずれも商品名、三新化学工業 (株) 製}、および C I シリーズ {日本曹達 (株) 製} などの市販の化合物を用いることができる。また、有機金属錯体類としては、例えば、アルコキシシラン-アルミニウム錯体などが挙げられる。

また、上記潜在性カチオン重合開始剤の配合割合は、A-1 成分および A-2 成分の合計量 100 重量部に対し、0.01~5 重量部の範囲とすることが好ましい。潜在性カチオン重合開始剤の配合割合が 0.01 重量部未満の場合には、光あるいは熱の作用により活性化しても、開環重合性基の開環反応を十分に進行させることができないことがあり、重合後の粘着特性が不十分となる場合がある。また、5 重量部を超えて配合したとしても、重合を進行する作用はそれ以上高まらず、逆に初期粘着力が低下することがある。

【0026】

固体樹脂 (B)

固体樹脂 (B) は、それ自体の軟化点が 40℃ 以上で、前記カチオン重合性液状樹脂 (A) と室温において相溶するものであり、重合物の粘弾性特性を調整する成分である。固体樹脂 (B) はカチオン重合性液状樹脂 (A) に添加する事により、低い周波数 (例えば 1Hz 程度) での複素弾性率を低減しつつ、かつ、高周波数 (例えば 100Hz 程度) での複素弾性率を増加できるものであり、一般に粘着付与樹脂 (タッキファイヤー) として知られている物を用いる事ができる。

固体樹脂 (B) としては、粘着付与樹脂として一般に知られている比較的分子で高い軟化点を有する固体樹脂を使用でき、例えば、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、水添ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5 系または C9 系の石油樹脂およびその水添物、クロマン樹脂等の粘着付与樹脂を用いる事ができ、前記カチオン重合性液状樹脂 (A) と室温において相溶し、軟化点が 40℃ 以上である固体樹脂であれば、特にこれらに限定されるものではない。

これらの中でも、カチオン重合性配合物 (A) との相溶性に優れ、硬化後の粘着剤の透明性を向上でき、強い接着力を発現させることができるという点で、水添ロジン系樹脂および水添石油樹脂が好ましい。

【 0 0 2 7 】

粘度

カチオン重合型液状組成物の粘度は 2 5℃における粘度が 20Pa・s 以下であり、これ以上に高粘度な組成物では、室温での塗布が困難となり加温が必要となる場合がある。一般に、潜在性カチオン重合性組成物において組成物を加温により安定性が低下し増粘する場合も有るため、加温は好ましいものではない。

良好な塗工性を得るためには、2 5℃における粘度が 10Pa・s 以下である事が好ましい。

【 0 0 2 8 】

粘弾性特性

上記組成物をカチオン重合させて得られるカチオン重合物は、2 5℃における粘弾性特性として各周波数における複素弾性率 (G^*) が以下の条件を満たすものである。

$G^* > 100,000$ (測定周波数: 0.1 Hz)

$G^* < 4,000,000$ (測定周波数: 1 Hz)

$G^* > 2,000,000$ (測定周波数: 100 Hz)

0.1 Hz における複素弾性率が 100,000 より低い場合、重合物の凝集力が低いものとなり、被着体からの剥離において凝集破壊が生じ一般に「糊残り」といわれる状態や、保持力の低下が生じる場合も有るため好ましくない。0.1 Hz における複素弾性率は 200,000 以上である事がより好ましい。

1 Hz における複素弾性率が 4,000,000 より高く場合、重合物が硬いものとなり、初期接着性を示さなくなるため好ましくない。1 Hz における複素弾性率は 3,000,000 以下である事がより好ましい。

100 Hz における複素弾性率が 2,000,000 よりも低く場合、粘着剤として必須であるタック値が低下してしまう。100 Hz における複素弾性率は 3,000,000 以上である事がより好ましい。

また、高いタック値を得るためには 2 5℃における損失正接 ($\tan \delta$) が 0.8 (測定周波数: 100 Hz) 以上である事が好ましく、1.0 以上である事がより好ましい。

【0029】

ガラス転移温度

本発明における組成物のカチオン重合物のガラス転移温度は0℃以上となった場合、上記の粘弾性特性を維持する事が困難となるため、0℃以下であることが好ましく、-20℃以下であることがより好ましい。

【0030】

他の添加物

本発明における組成物には、上記のカチオン重合性配合物（A）および固体樹脂（B）の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の可塑剤、老化防止剤および増量剤等を適宜配合してもよい。また、塗工性を向上させる目的で、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴムおよびブチルゴム等の増粘剤、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等のチキソトロップ剤、炭酸カルシウム、酸化チタンおよびクレー等の増量剤等を添加してもよい。

さらに、高強度の剪断接着力を付与する目的で、ガラスバルーン、アルミナバルーンおよびセラミックバルーン等の無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズおよびシリコンビーズ等の有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロンおよびセルロース等の単繊維等を添加してもよい。上記ガラス繊維を配合する場合、繊維状のチップを組成物中に添加することが可能であるが、ガラス織布に上記光重合性組成物などを含浸して重合することにより、非常に高強度の剪断接着力を得ることができる。

【0031】

本発明の粘着剤組成物を使用するにあたっては、たとえば、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などを支持体とし、この支持体の片面または両面に、コンマロール、グラビアコータ、ロールコータ、キスコータ、スロットダイコータ、スクイズコータなどの適宜な塗工手段で重合前の粘着剤組成物を塗工し、熱あるいは光を作用する事により重合させ、厚さが片面で通常10～500 μ mとなる粘着剤層を形成させてテープ状やシート状などの粘着シート類とする。

【0032】

光照射により重合を行う場合に用いることのできる光源としては特に限定されるものではないが、波長400nm以下に発光分布を有する、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯およびメタルハライドランプなどを用いることができる。粘着剤組成物への光照射強度は、目的とする製品毎に制御されるものであって特に限定されるものではないが、光潜在性開始剤の活性化に有効な光波長領域（光重合開始剤によって異なるが、通常300～420nmの光が用いられる。）の光照射強度が0.1～100mW/cm²であることが好ましい。粘着剤組成物への光照射強度が0.1mW/cm²未満であると、反応時間が長くなり過ぎ、100mW/cm²を超えると、ランプから輻射される熱および組成物の重合時の発熱により、得られる粘着剤層の凝集力の低下や黄変あるいは支持体の劣化が生じる恐れがある。

粘着剤組成物への光照射時間は、目的とする製品毎に制御されるものであって特に限定されるものではないが、前記光波長領域での光照射強度と光照射時間の積として表される積算光量が10～5,000mj/cm²となるように設定されることが好ましい。上記粘着剤組成物への積算光量が10mj/cm²未満であると、光潜在性開始剤よりの活性種の発生が十分でなく、得られる粘着剤層の粘着特性の低下が生じるおそれがあり、5,000mj/cm²を超えると、照射時間が非常に長時間となり、生産性向上のためには不利なものとなる。

また、熱により重合を行う場合は一般的に知られた方法により熱を適応する事ができ、その条件などは特に限定されるものではない。

【0033】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定を受けるものではない。

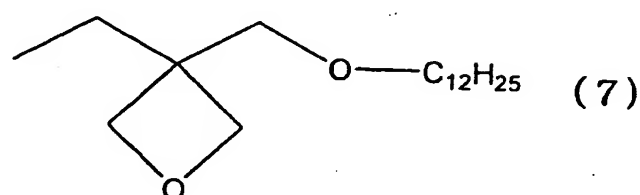
（実施例1）

下記式（7）で表される炭素数12のアルキル基を側鎖に有するオキセタンモノマーOXR-12（東亜合成（株）製）、多官能モノマーであるクレイトンポ

リマー社製のE K P - 2 0 7 (商品名)、ヨードニウム塩系光潜在カチオン開始剤であるローディア社製の2 0 7 4 (商品名)、および軟化点が約9 0℃の水添石油樹脂であるハーキュリーズ社製のリガライト1 0 9 0 (商品名)を下記表1に示した配合組成で4 0℃にて均一に混合し、カチオン重合型液状組成物を得た。

【0 0 3 4】

【化1 0】



【0 0 3 5】

得られた組成物を、厚さが5 0 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム) 上に膜厚が約2 5 μmとなるようにドクターブレードを用いて塗工した後、120W/cmの集光型高圧水銀灯下 (ランプ高さ: 10cm) を10m/min.のコンベアスピードで一回通過させて紫外線を照射 (135mJ/cm²) してカチオン重合することにより粘着剤層を形成し粘着シートを作製した。

また、粘弾性測定用にテフロン板上に厚さ1mmに組成物を流し込み粘着シート作成と同様な照射条件にて重合した後、テフロン板から離型することにより評価用重合物を作製した。

【0 0 3 6】

(実施例2～6および比較例1～3)

実施例1と同様に表1に示した配合組成で実施例2～6および比較例1～3の組成物を得た。なお、L-1 2 0 3 (クレイトンポリマー社製) は、片末端に水酸基を有する直鎖のポリ (エチレン/ブチレン) の水素化により製造された完全飽和の分子量3, 6 0 0のモノオールであり、本発明のA-2成分には該当しない。また、リガライト1 1 2 5 (ハーキュリーズ社製) は軟化点が約1 2 5℃の水添石油樹脂である。また、これらの各組成物を用いて実施例1と同様にして粘弾性測定用の重合物およびPETフィルム上に粘着シートを作成した。ただし、

比較例 3 においては組成物の各成分が高粘度であるため、光潜在開始剤以外の成分を 100℃で溶解した後、80℃で光潜在開始剤を溶解したが、この組成物から、粘弾性測定用の重合物および PET フィルム上に粘着シートを作成する際に低粘度化のため、更に、80℃での加温を継続したところ明らかな増粘が見られたため、他の評価は中断し、開始剤溶解後に直ちに粘度測定のみを行った。

【0037】

【表 1】

	オキセタン OXR-12	EKP -207	ロデ社製 2074	リガライト 1090	リガライト 1125	(重量部) L-1203
実施例 1	80	20	1	120		
実施例 2	80	20	1	140		
実施例 3	80	20	1		60	
実施例 4	80	20	1		67.5	
実施例 5	70	30	1	100		
実施例 6	70	30	1	120		
比較例 1	80	20	1			
比較例 2	85	15	1	130		
比較例 3		60	1	100		40

【0038】

上記実施例 1～6 および比較例 1～3 で作成した組成物の粘度、重合物のガラス転移温度および粘弾性特性、および、粘着シートの粘着特性（粘着力、保持力、プローブタック）を下記の方法により測定した。粘度および粘弾性の測定結果を表 2 に、粘着特性の測定結果を表 3 にそれぞれ示した。ただし、比較例 3 においては前述のように増粘が生じたため、粘度測定結果のみを示した。

粘度測定：配合後の組成物の粘度を 25℃において E 型粘度計にて測定した。

粘弾性測定：組成物のカチオン重合物の複素弾性率は、厚さ 1mm の重合物を Rheometrics 社製の RDS II 型粘弾性測定装置を用いてずりせん断応力により測定した。

○ガラス転移温度：上記重合物を用いて、JIS K7121 に規定されている DSC 法により測定を行った。

○粘着力：JIS Z0237 に記載の方法で測定を行った。粘着シートを 25

mm巾に切断した後、被着体(SUS板またはポリエチレン(PE)板)に接着面積が25mm×100mmとなるように貼り合わせ、2kgロールで一往復圧着する。23℃、65%RHの条件において180度剥離強度を測定した。また、剥離強度測定後の被着体上に残存する粘着剤相の観察を行い、剥離の形態が界面剥離である場合をAとし、被着体上に粘着剤が残存する場合、凝集破壊が生じたものとしてCと判定した。

○保持力：粘着シートから切り出したサンプル(25mm巾)をSUS板に接着面積が25mm×25mmとなるように貼付け、2kgロールで一往復圧着する。40℃、および100℃にて1kgの荷重をかけて剥がれ落ちるまでの時間を測定し、その保持時間を保持力とした。24時間後にも保持されていた場合には保持時間24時間以上とし、初期貼付け位置からのずれ幅を測定した値を併記した。また、本測定において24時間以内に剥がれ落ちたサンプルについては、測定後の被着体上に残存する粘着剤相の観察を行い、剥離の形態が界面剥離である場合をAとし、被着体上に粘着剤が残存する場合、凝集破壊が生じたものとしてCと判定した。

○プローブタック：ASTM D2979に記載のとおり、以下の条件でプローブタックを測定した。

プローブ：SUS 直径5mmΦ #400研磨面

荷重：100g/cm²

接触時間：1秒

プローブ速度：1cm/秒

1サンプルに対して5回の測定を行い、その平均値を示した。

【0039】

【表 2】

表 2：粘度、ガラス転移温度および重合物の粘弾性特性

	粘度 (mPa・s)	Tg (℃)	G* (0.1Hz)	G* (1Hz)	G* (100Hz)	Tan δ (100Hz)
実施例 1	3900	-29.9	2.4E+05	5.2E+05	6.2E+06	2.6
実施例 2	6500	-26.3	2.0E+05	7.1E+05	7.3E+06	3.2
実施例 3	1000	-42.1	4.5E+05	6.0E+05	2.1E+06	1.2
実施例 4	1500	-39.8	4.3E+05	6.4E+05	2.2E+06	1.4
実施例 5	4400	-37.0	2.9E+05	3.8E+05	2.1E+06	1.6
実施例 6	7300	-31.2	3.8E+05	5.6E+05	3.2E+06	2.2
比較例 1	370	-47.5	3.0E+05	3.5E+05	6.8E+05	0.6
比較例 2	4200	-29.7	9.0E+04	2.8E+05	3.8E+06	3.1
比較例 3	327000	-	-	-	-	-

【0 0 4 0】

【表 3】

表 3：粘着特性

	接着力(g/inch)				保持力 (保持時間, ずれ)	プローブタック (gf)
	SUS		PE			
実施例 1	1220	A	550	A	>24hr, 0mm	755
実施例 2	1460	A	640	A	>24hr, 0mm	503
実施例 3	550	A	143	A	>24hr, 0mm	621
実施例 4	620	A	170	A	>24hr, 0mm	513
実施例 5	520	A	220	A	>24hr, 0mm	557
実施例 6	1000	A	375	A	>24hr, 0mm	532
比較例 1	20	A	11	A	>24hr, 0mm	53
比較例 2	1850	C	950	A	>24hr, 4.2mm	1170
比較例 3	-	-	-	-	-	-

【0 0 4 1】

表 2 に示したように、実施例 1～6 および比較例 1、2 の組成物の粘度は低いものであり、粘着シートの作成においても塗布は容易なものであった。これに対して、比較例 3 として製造した組成物は、高粘度であるため室温での塗布が困難であり、低粘度化のために加温したところ、熱安定性の不足による重合と見られる明らかな増粘が生じた。

また、表 2 に示したように、重合物の粘弾性特性において 100Hz での複素弾性率が本発明で規定した範囲から逸脱した比較例 1 の組成物の場合、タックが大きく低減しその結果として粘着力も低いものとなっている。また、比較例 2 に示し

たように、重合物の粘弾性特性において0.1Hzでの複素弾性率が本発明で規定した範囲から逸脱した組成物の場合、重合物の凝集力が低下し保持力の低下および剥離時の凝集破壊が生じていた。

上記表3から明らかなように、実施例1～6に示した組成物はいずれも優れた粘着特性を示し、とりわけ、保持力に優れた粘着剤である事が分かる。また、剥離の形態もすべて界面剥離であり、被着体上での粘着剤の残存はまったく見られなかった。

以上の結果から明らかなように、本発明で規定した粘度および粘弾性特性を満たす組成物は室温で容易に基材に塗布が可能でカチオン重合後には良好な粘着特性を示すことが明らかとなった。

【0042】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明におけるカチオン重合型液状組成物は溶媒を含有する事なく容易に基材に塗布が可能で塗布後に光あるいは熱の適応により良好な粘着特性を示す粘着剤として使用可能であり、既存の溶剤型粘着剤の代替品として有機溶剤の除去等を必要としない新規な粘着剤としての用途が大いに期待されるものである。

特2001-034812

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明の課題は、有機溶剤を含有することなく容易に基材への塗布が可能であり、塗布後に光あるいは熱により良好な粘着特性を示す粘着剤として使用可能なカチオン重合型液状組成物を提供することである。

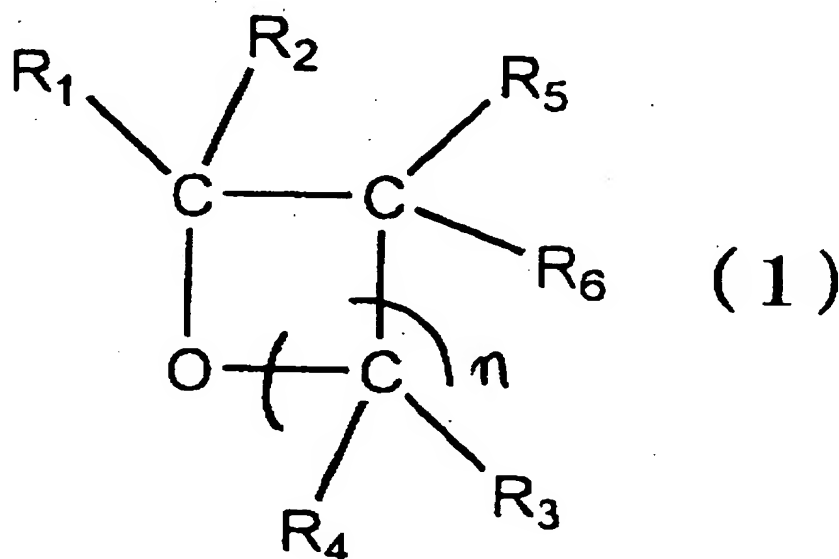
【解決手段】下記式（１）で表される環状エーテル（Ａ－１）、環状エーテル基を分子中に２個以上有する多官能モノマー（Ａ－２）および潜在性を有するカチオン重合開始剤（Ａ－３）からなるカチオン重合性配合物（Ａ）、ならびに前記配合物（Ａ）と室温において相溶する軟化点が４０℃以上の固体樹脂（Ｂ）からなり、２５℃における粘度が２０Pa・s以下の液状樹脂であり、カチオン重合後の重合物の２５℃における複素弾性率（ G^* ）が以下の条件を満たすカチオン重合型液状組成物。

$$G^* > 100,000 \quad (\text{測定周波数: } 0.1\text{Hz})$$

$$G^* < 4,000,000 \quad (\text{測定周波数: } 1\text{Hz})$$

$$G^* > 2,000,000 \quad (\text{測定周波数: } 100\text{Hz})$$

【化１】



（式中、 $n = 0, 1$ または 2 を示し、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。）

【選択図】 なし

特2001-034812

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-034812
受付番号	50100190356
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成13年 2月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月13日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003034]

1. 変更年月日 1994年 7月14日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区西新橋1丁目14番1号

氏 名 東亜合成株式会社